

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10001659 A**

(43) Date of publication of application: **06.01.98**

(51) Int. Cl.

C09J175/14
// C08F290/06

(21) Application number: **08177311**

(22) Date of filing: **18.06.96**

(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**

(72) Inventor:
TOKUDA KIYOHISA
YOSHIDA KENJI
ISHII KAZUHIKO
YOKOSHIMA MINORU

**(54) ADHESIVE COMPOSITION FOR OPTICAL DISK,
CURED PRODUCT, ARTICLE AND ADHESION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition comprising a polyesterpolyurethane (meth)acrylate, an unsaturated group-containing compound and a photopolymerization initiator, and giving cured products excellent in physical properties such as an adhesive property and a recording film-protecting property.

SOLUTION: This adhesive composition comprises (A) a

polyesterpolyurethane (meth)acrylate obtained by reacting a polyesterdiol with an organic polyisocyanate and a hydroxyl group-containing(meth) acrylate, (B) an unsaturated group-containing compound [e.g. 2-hydroxyethyl (meth)acrylate] except the component A, and (C) a photopolymerization initiator (e.g. 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one). The adhesive composition for optical disks can adhere substrates having the maximum full light transmittance of $\leq 45\%$ in energy light having wavelengths of 280-380nm to each other.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-1659

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/14	J B T		C 0 9 J 175/14	J B T
// C 0 8 F 290/06	M R X		C 0 8 F 290/06	M R X

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-177311	(71)出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22)出願日	平成8年(1996)6月18日	(72)発明者	徳田 清久 埼玉県浦和市井沼方263
		(72)発明者	吉田 謙司 埼玉県与野市上落合1039
		(72)発明者	石井 一彦 埼玉県川越市伊勢原町4-10-5
		(72)発明者	横島 実 茨城県取手市井野台4-6-32

(54)【発明の名称】 光ディスク用接着剤組成物、硬化物、物品及び接着方法

(57)【要約】

【課題】接着性、記録膜の保護等に優れた物性を得ることができる光ディスク用接着剤組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】ポリエステルポリウレタン(メタ)アクリレート(A)、(A)成分以外の不飽和基含有化合物(B)及び光重合開始剤(C)を含有することを特徴とする光ディスク用接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルジオール（a）と有機ポリイソシアネート（b）と水酸基含有（メタ）アクリレート（c）の反応物であるポリエステルポリウレタン（メタ）アクリレート（A）、（A）成分以外の不飽和基含有化合物（B）及び光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする接着剤組成物。

【請求項2】 上記（A）、（B）及び（C）を含有する光ディスク用接着剤組成物

【請求項3】 請求項1、2に記載の接着剤組成物の硬化物。

【請求項4】 請求項1、2に記載の接着剤組成物の硬化物を接着層として有する物品。

【請求項5】 物品がDVD（デジタルビデオディスク）である請求項4の物品。

【請求項6】 請求項1、2に記載の接着剤組成物を、280nm～380nmの波長におけるエネルギー線の最大全線透過率が45%以下である基材に塗布した後、他の基材をこの塗布面に密着させ、次いで紫外線を照射することを特徴とする基材の接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光ディスク用接着剤組成物に関し、特に波長が280nm以上、380nm以下のエネルギー線における最大全線透過率が45%以下である基材どうしを接着することができる紫外線によって硬化する光ディスク用接着剤組成物およびその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、不透明な基材どうしの接着方法は、熱による接着方法が採用されている。熱による接着法には、エポキシ系、メラミン系、アルキッド系、ウレタン系及びアクリル系の樹脂と熱硬化剤によるものが多く、ホットメルト系等も知られている。

【0003】 しかしながら、熱による接着方法では、基材が熱により反る、あるいは変形するなどの問題があったため基材の適用範囲に制限があった。また、ホットメルト系では、熱安定性や耐候性が悪く高温の環境下で使用することは困難であった。さらに、熱による接着方法では数十分の硬化時間が必要なため生産性が劣るという問題もあった。そのため不透明な基材における接着剤には、生産性において満足するものがいまだ提供されていない状況にある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の熱による接着法では、基材の反り、変形を生じ、生産性に問題があり、その解決が望まれている。特に、今後、更に高記録密度化が要求される光ディスクの接着については接着性、ディスクの反り、記録膜の保護及び変形に対してより特性的に優れた接着剤を使用しなければならないとい

う課題が残っている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、不透明な基材で硬化ができ、接着性、ディスクの反り、記録膜の腐食の防止性及び変形等に優れた光ディスク用接着剤組成物、硬化物、物品及び接着方法を提供することに成功した。

【0006】 すなわち、本発明は、（1）ポリエステルジオール（a）と有機ポリイソシアネート（b）は水酸基含有（メタ）アクリレート（c）の反応物であるポリエステルポリウレタン（メタ）アクリレート（A）、

（A）成分以外の不飽和基含有化合物（B）及び光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする接着剤組成物、特にディスク用接着剤組成物、（2）（1）の接着剤組成物の硬化物、（3）（1）の接着剤組成物の硬化物を接着層として有する物品、（4）物品がDVDである（3）の物品、（5）（1）の接着剤組成物を、280nm～380nmの波長におけるエネルギー線の最大全線透過率が45%以下である基材に塗布した後、他の基材をこの塗布面に密着させ、次いで紫外線を照射することを特徴とする基材の接着方法に関する。

【0007】 本発明では、ポリエステルジオール（a）と有機ポリイソシアネート（b）と水酸基含有（メタ）アクリレート（c）の反応物であるポリエステルポリウレタン（メタ）アクリレート（A）を使用する。ポリエステルポリウレタン（メタ）アクリレート（A）は、例えば、ポリエステルジオール（a）と有機ポリイソシアネート（b）を反応させ、次いで、水酸基含有（メタ）アクリレート（c）を反応させることにより得ることができる。ポリエステルジオール（a）の具体例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1，6-ヘキサジオール、3-メチル-1，5-ペンタジオール、1，9-ノナンジオール、1，4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1，4-ジメチロールベンゼン、1，4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオール等のジオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、ダイマー酸等の二塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物、前記、ジオール類とε-カプロラクトン付加物、前記、ジオール類と前記、二塩基酸又はこれらの酸無水物とε-カプロラクトンとの反応物等を挙げることができる。有機ポリイソシアネート（b）の具体例としては、例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2，4，4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2，2'，4-トリメチルヘキサメチレンジイソ

シアネート等を挙げることができる。

【0008】水酸基含有(メタ)アクリレート(c)の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとε-カプロラク톤の反応物、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。ポリエステルジオール(a)と有機ポリイソシアネート

(b)との反応は、ポリエステルジオール(a)の水酸基1当量に対して、有機ポリイソシアネート(b)のイソシアネート基1. 1~2. 5当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは1. 3~2. 0当量である。反応温度は、70~100℃が好ましく、反応時間は、5~20時間が好ましい。次にポリエステルジオール

(a)と有機ポリイソシアネート(b)との反応物

(I)と水酸基含有(メタ)アクリレート(c)を反応させる。前記、反応物(I)のイソシアネート基1当量に対して、水酸基含有(メタ)アクリレート(c)の水酸基0. 95~1. 5当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは1. 0~1. 1当量である。反応温度は、60~100℃が好ましく、反応時間は、5~20時間である。反応中、重合を防止するために重合禁止剤(例えば、p-メトキシフェノール、メチルヒドロキノン等)や、反応を促進するための反応触媒(例えば、ジ-n-ブチルスズ等)を使用することもできる。

【0009】本発明で使用するポリエステルポリウレタン(メタ)アクリレート(A)の使用量は、本発明の接着剤組成物中、5~40重量%が好ましく、特に好ましくは10~30重量%である。

【0010】本発明では、(A)成分以外の不飽和基含有化合物(B)を使用する。(B)成分の具体例としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエトキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチルオキシエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルホルリン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジプロポキシジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチルジ(メ

タ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス

[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート等の(メタ)アクリレートモノマー類、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル化合物類、エポキシ(メタ)アクリレート(例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば、油化シエルエポキシ(株)製、エピコート828、エピコート1001、エピコート1004等)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応することによって得られる)等のオリゴマー類等を挙げることができる。

【0011】本発明で使用する(B)成分の使用量は、本発明の接着剤組成物中、59~94重量%が好ましく、特に好ましくは、69~89重量%である。

【0012】本発明で使用する光重合開始剤(C)の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジルジメチルケタール、ミヒラーズケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルリノフェニル)-ブタノン-1、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド等を挙げることができる。より好ましい開始剤としては、360~450nmの波長における最大モル吸光係数が1000以上の化合物、例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルリノフェニル)-ブタノン-1、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシサイド等を挙げることができる。

【0013】本発明ではアミン類等の光重合開始剤を併用することもできる。アミン類等の光重合開始剤としては例えば、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、P-ジメチルアミノ安息香酸エチル、P-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等を挙げられる。光重合開始剤の使用量は、通常、組成物中に好ましくは0~15重量%、さらに好ましくは0~10重量%程度である。

【0014】本発明で使用する(C)成分の使用量は、本発明の接着剤組成物中、0. 5~20重量%が好ましく、特に好ましくは1~15重量%である。

【0015】本発明の接着剤組成物は、(A)~(C)の

各成分を混合、加熱、溶解、分散等を行なうことにより調製することができる。本発明の接着剤組成物の硬化物は、屈折率（25℃）が約1.50～1.58が好ましい。本発明の接着剤組成物は、必要に応じ、高分子ポリマーとして例えば、ポリエステルエラストマー、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリカーボネート系樹脂等を使用することもでき、さらに必要に応じ、シランカップリング剤、重合禁止剤、レベリング剤、表面潤滑剤、消泡剤、光安定剤、酸化防止剤、可ソ剤、帯電防止剤、充填剤等の添加剤も併用することができる。

【0016】本発明の組成物の硬化物は常法により紫外線、可視光レーザー等の光線を照射することにより得ることができる。本発明の接着剤組成物の紫外線等のエネルギー線照射による硬化は、具体的には低圧または高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯等を用いて紫外線を照射して行う。特に、光源としては350～450nmにエネルギー強度が強いランプが好ましい。

【0017】本発明の組成物は、特に波長が280nm以上、380nm以下における最大全線透過率が約45%以下である不透明基材どうしの接着剤として有用である。一方が透明基材で他方が不透明基材である場合も適用可能であることはもちろんである。特に適当な基材としては光ディスク用の基板が挙げられる。本発明の接着剤組成物は、不透明基板上に、ロールコーター、スピンコーター、スクリーン印刷法等の塗工装置を用いて乾燥塗布膜厚が1～50μmとなるように塗布し、紫外線を不透明基材の上から、または透明基材の上から照射して硬化することにより基材どうしを接着させることができる。尚、これらの方法において、本組成物の硬化は紫外線の代わりに可視光レーザーによることもできる。

【0018】上記不透明基材としては、光ディスク基板（例えば、ポリカーボネート樹脂、アモルファスポリオレフィン系樹脂等）であって、これに無機スパッタ膜、特に金属スパッタ膜を形成した基材、さらに、その無機スパッタ膜、特に金属スパッタ膜上に紫外線硬化型保護膜が形成された基材等が挙げられる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、実施例中の部は重量部である。

実施例1～3および比較例1、2

表1の配合組成に従って接着剤組成物を調製し得られた各組成物を用いて光ディスク基材（アルミ蒸着されたポリカーボネート基板で280nm以上、380nm以下における最大全線透過率が0.05%のもの）に塗布し、次いで金のスパッタ膜の作製された光ディスク基板（金スパッタされたポリカーボネート基板で280nm以上、380nm以下における最大全線透過率が40%のもの）を金のスパッタ膜側を塗布面に膜厚が約10μmになるように接着し、金のスパッタ膜の光ディスク基板側から紫外線を照射し硬化させ試験片を得た。その後、接着した基材を剥離し、その表面の状態を観察した。観察した結果を硬化性とし、表1に

○・・・タックが認められない

△・・・少しタックが認められる

×・・・全く硬化していない

【0020】前記で得た試験片を用いてピール試験を行ないピール値（g/cm）を測定し、結果を表1に示した。

【0021】

【表1】

表1

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
アロニックスM-1200 *1		30	20		
KAYARAD UX-4101*2	20				
KAYARAD UV-6101*3				30	20
KAYARAD R-114*4	40		40		40
アロニックス M-315 *5		20		20	
KAYARAD TC-101*6	20	20		20	20
KAYARAD R-561*7	20		20		20
アクリロイルモルホリン		20		20	
FA-513A *8	5	20	20	20	5
イルガキュア-1800*9	2	2	2	2	2
イルガキュア-184 *10	5	5	5	5	5
硬化性	○	○	○	○	○
ピール値（g/cm）	10	11	11	1	3
【0022】注） *1 アロニックス M-1200：東亜合成化学（株）製、ポリエステルポリウレタンアクリレート	(株) 製、ポリカプロラクトンポリウレタンアクリレート				
*2 KAYARAD UX-4101：日本化薬	*3 KAYARAD UX-6101：日本化薬（株）製、ポリエーテルポリウレタンアクリレート				

- *4 KAYARAD R-114 : 日本化薬
(株) 製、ビスフェノールA型エポキシアクリレート
- *5 アロニックスM-315 : 東亜合成化学
(株) 製、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレ
ート
- *6 KAYARAD TC-101 : 日本化薬
(株) 製、テトラヒドロフルスリルアクリレート
- *7 KAYARAD R-561 : 日本化薬
(株) 製、フェノキシエチルアクリレート
- *8 FA-513A : 日立化成 (株) 製、トリシ
クロデカンモノアクリレート
- *9 イルガキュアー1800 : チバ・ガイギー社

製、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) 2, 4, 4-トリ
メチルペンチルホスフィンオキサイド混合物、光重合開
始剤

*10 イルガキュアー184 : チバ・ガイギー社
製、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、光重
合開始剤

【0023】表1から明らかなように、実施例1～3の
組成物は、比較例1、2の組成物に比し接着性に優れて
いる。

【0024】本発明の光ディスク用接着剤組成物は、接
着性、記録膜の保護等に優れた物性の硬化物を与える。